

5

PATENT

43340

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

J1046 U.S. PRO
10/050599
01/18/02



In re Application of: :
Jong-Dal HONG et al. :
Serial No.: *not yet received* :
Filed: *herewith* :

For: A PROCESS FOR FABRICATING MONOLAYER/
MULTILAYER ULTRATHIN FILMS

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of
Korean Application No. 2001-0041773, filed July 11, 2001, in accordance with the International
Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants
hereby claim priority.

Respectfully submitted,



David S. Abrams
Reg. No. 22,576

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.
1300 19th Street, N.W., Suite 600
Washington, D.C. 20036
(202) 659-9076

Dated: January 18, 2002

5
J1046 U.S. PRO
10/050599
01/18/02

대한민국특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

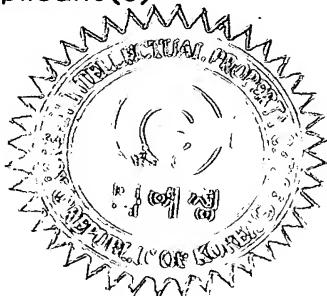
This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 41773 호
Application Number PATENT-2001-0041773

출원년월일 : 2001년 07월 11일
Date of Application JUL 11, 2001

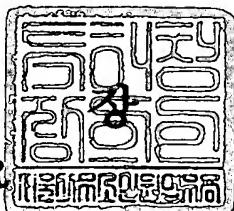
출원인 : 홍종달 외 2명
Applicant(s) HONG JONG DAL, et al.

2001 년 11 월 12 일



특허청

COMMISSIONER





방 식 심 사 란	당 당	심 사 관

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2001.07.11

【발명의 국문명칭】 회전 코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법

【발명의 영문명칭】 The manufacturing method of multilayer thin film using spin coating

【출원인】

【성명】 조진한

【출원인코드】 4-2000-022739-3

【출원인】

【성명】 차국현

【출원인코드】 4-2000-022737-1

【출원인】

【성명】 흥종달

【출원인코드】 4-2000-022736-4

【대리인】

【명칭】 한양특허법인

【대리인코드】 9-2000-100005-4

【지정된 변리사】 변리사 김연수, 변리사 박정서

【포괄위임등록번호】 2001-041492-5

【포괄위임등록번호】 2001-001899-9

【포괄위임등록번호】 2001-041493-2

【발명자】

【성명】 조진한

【출원인코드】 4-2000-022739-3

【발명자】

【성명】 차국현

【출원인코드】 4-2000-022737-1

【발명자】

【성명】 홍종달

【출원인코드】 4-2000-022736-4

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

한양특허법인



【수수료】

【기본출원료】 20 면 39,000 원

【가산출원료】 12 면 40,800 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 79,800 원

【감면사유】 개인(70%감면)

【감면후 수수료】 24,000 원

【첨부서류】 1.요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 다층 초박막의 제조방법에 관한 것으로, 짧은 시간동안 양질의 다층 박막을 제조할 수 있도록 한 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있으며, 본 발명은 양전하 또는 음전하가 도입되거나 수소결합이 가능한 물질이 도입된 기판을 고속회전이 가능한 회전기 위에 재치한 후, 상기 기판 상단에 기판에 도입된 물질과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 물질(A)을 도입한 다음 500rpm 내지 15000rpm의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시켜 1차코팅하고, 상기 1차코팅이 완료된 다음 세척용매를 기판 상단 중앙부에 떨어뜨려 500rpm에서 15000rpm 범위의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시키는 세척하는 과정을 1내지 3회 반복하여 기판표면과 약하게 결합되어 있는 물질(A)을 제거하여 박막(A)을 제조하고, 상기 기판에 코팅된 물질(A)과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 서로 다른 성질을 갖는 물질(B)을 기판 상단에 도입하여 1차 코팅과 동일한 조건으로 2차코팅한 다음, 상기 2차코팅이 완료된 다음 상기한 세척과정을 동일한 조건에서 1내지 3회 반복하여 기판표면과 약하게 결합되어 있는 물질(B)을 제거하여 박막(B)을 제조하고, 상기한 박막(A,B) 제조과정을 동일한 조건하에서 여러번 반복하는 것에 의한 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법을 제공함으로써 상기한 목적을 달성할 수 있다.

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

회전 코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법{The manufacturing method of multilayer thin film using spin coating}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 종래 분자자기 조립법에 의한 다층박막의 제조과정을 나타낸 공정도.
- <2> 도 2는 본 발명의 일실시예로 회전 코팅을 이용한 다층 초박막의 제조과정을 나타낸 공정도.
- <3> 도 3는 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 폴리스틸렌슬포네이트 복합층의 적층수 증가에 따른 흡광도 변화를 나타낸 그래프.
- <4> 도 4은 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 폴리스틸렌슬포네이트를 이용한 초박막 제조시 종래 분자 자기 조립법과 본 발명에 의한 다층 초박막의 적층수별 흡광도를 나타낸 그래프.
- <5> 도 5은 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 폴리스틸렌슬포네이트 용액의 농도 변화에 따른 적층수 별 흡광도를 나타낸 그래프.
- <6> 도 6은 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 폴리스틸렌슬포네이트를 이용한 다층 초박막 제조시 회전속도 변화에 따른 적층수 별 흡광도를 나타낸 그래프.
- <7> 도 7은 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 폴리스틸렌슬포네이트를 이용한 다층 초박막 제조시 폴리스틸렌슬포네이트에 첨가한 염화나트륨의 농도변화 별 흡광도를 나타낸 그래프.

- :8> 도 8은 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 폴리스틸렌슬포네이트를 이용한 다층 초박막 제조시 폴리전해질의 산도변화 별 흡광도를 나타낸 그래프.
- :9> 도 9는 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 폴리스틸렌슬포네이트를 이용하여 제조된 다층 초박막을 증류수에 보관하면서 단위시간당 흡광도 변화를 나타낸 그래프.
- 0> 도 10은 폴리아릴아민하이드로클로라이드와 황화카드뮴을 이용한 다층 초박막 제조시 폴리아릴아민하이드로클로라이드의 몰농도 변화에 따른 적층수 별 흡광도를 나타낸 그래프.
- 1> 도 11은 폴리아닐린과 폴리비닐피릴리돈 사이의 수소결합을 이용한 다층 초박막제조시 흡광 스펙트럼과 적층수 별 흡광도를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

2> 본 발명은 다층 초박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 회전코팅에 의한 방법으로 다층의 초박막을 제조 할 수 있도록 함으로써 제조시간을 단축하면서도 양질의 다층 초박막을 제조하여 생산성을 극대화할 수 있도록 한 회전 코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법에 관한 것이다.

3> 근래에 들어 다양한 첨단 재료, 즉 광정보 수록매체, 센서, 표면 배향막, 윤활코팅막 등에 초박막 필름이 광범위하게 이용됨으로서 초박막 필름에 대한 관심이 고조되고 있으며, 특히, 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 더욱 급속히 발전함에

따라 앞으로는 5나노미터 내지 10나노미터 범위의 초박막 재료가 첨단 소자 개발에 중요한 기여를 하게 될 것으로 예상되어 초박막에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

14> 일반적으로 상기 초박막은 기판의 표면에 유기 단분자층을 코팅하여 그 물리적, 화학적 또는 전기적 성질을 원하는 목적에 맞게 변화시켜 기판의 표면 개질을 통한 접착력의 향상이나 마모 또는 부식 방지용으로 사용하거나, 기판 고유의 전기적, 광학적 성질을 개선하는 등, 다양한 표면 개질의 방향으로 사용될 수 있다.

15> 특히 일반적으로 기판에 원하는 성질이 도입하여, 그 성질을 충분히 발현시키기 위해서는 박막의 필름 두께는 균일해야 하고 배향성이 높은 정렬된 구조를 전제로 한다. 또한, 단분자 층의 코팅으로 기판 표면의 성질이 원하는 변화를 이룩하기에 불충분할 경우 다층 초박막으로 기판을 코팅하는 것이 필요하다.

16> 초박막 필름이 이처럼 다양한 첨단 재료로 쓰이기 위해서는 독특한 배향성과 다양한 기능을 갖는 물질의 개발 뿐만 아니라 박막의 두께를 수 옹스트롬의 범위에서 자유롭게 조절할 수 있어야 하며 서로 이질적인 성질을 보이는 물질간의 다층 박막 형성이 가능해야 한다.

17> 종래 단층의 초박막을 제조하기 위한 방법으로 회전코팅방법이 공지되어 있는데, 이 회전 코팅 방법은 기판위에 코팅제를 분사시킨 후 기판을 고속 회전시킴으로서 빠른 시간에 균일한 박막을 형성할 수 있으므로 많은 산업체에서 반도체 칩을 생산하기 위한 방법으로 활용하고 있다.

8> 그러나, 상기 회전 코팅 방법은 10나노미터 이상의 비교적 두꺼운 단

총의 박막제조는 용이하나 그 이하의 초박막 제조는 부적절하며, 특히 다층 구조를 갖는 필름을 제조하는데 있어서는 필름총의 두께 조절이 힘들뿐만 아니라, 다층 박막 사이의 특별한 인력을 이용하지 않으므로 각각의 이질적인 필름 층에 불용성을 갖는 용매 선택 등의 제한 등으로 인하여 다층구조를 갖는 초박막을 제조하기가 어렵다는 문제점을 가지고 있다.

- 9> 다층 초박막을 제작하기 위한 가장 오랜 역사를 지닌 고전적인 방법은 엘비(LB : Langmuir-Blodgett 이하 'LB'라 함) 방법이다.

10> 상기 LB 방법은 양쪽 친매성분자 단분자막을 공기와 물 계면에 형성시키고, 이를 고체 기판의 표면으로 전달하여 초박막을 형성시는 것으로, 상기한 과정을 반복하여 다층의 초박막을 제조하는 것이다.

11> 그러나 상기 LB방법은 제조된 필름의 안정성이 떨어지고 분자의 특별한 구조적 조건이나 제작 조건이 매우 까다로우므로 자동화 공정이나 대형화 공정에 도입하기가 어렵다는 문제점이 있다.

12> 상기한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 미국 특허 제5,208,111호에서는 정전기적 인력을 기초로 하고 있는 일종의 분자 자기 조립법(molecular self-assembly method)을 도입하여 초박막 또는 다층의 박막을 제조하는 기술을 개시하고 있다.

13> 상기 방법은 이온 또는 이온화 가능한 화합물로 치환된 기판을 상기 기판과 반대 이온을 갖는 폴리전해질 수용액에 담가둠으로써 폴리이온들이 정전기적 인력에 의해 기판의 표면으로 흡착되어 단분자막을 형성시켜 기판의 표면 전하를 얹어온에

서 음이온으로 또는 음이온에서 양이온으로 전환시킴으로써 초박막을 형성시키게 된다.

24> 이때 다층의 초박막을 생성하기 위해서는 상기 초박막 기판을 다시 그 표면에 형성된 전하와 반대되는 전하를 갖는 폴리전해질 수용액 안에 담가두어 정전기적 인력에 의한 폴리이온의 흡착과정을 반복시키게 되면 다층의 초박막을 형성할 수 있게 되는 것이다.

25> 도1은 상기 종래 문자자기 조립법에 의한 다층박막의 제조과정을 나타낸 것으로, 상기 도1에서 보는 바와 같이 규소 또는 유리 기판에 양전하를 갖는 물질을 도입하여 기판 표면을 양전하로 치환한 다음(1), 다시 음전하를 갖는 물질을 도입하여(2) 초박막을 형성하게 된다.

26> 특히 상기와 같이 음전하를 갖는 물질 도입 후 양전하를 갖는 물질을 도입하고, 다시 음전하를 갖는 물질을 도입하는 과정을 여러번 반복함으로써 다층의 초박막을 제조할 수 있는 것이다.

27> 상기에서 적층되는 각각의 층 두께와 구조는 적층 용액의 물리적, 화학적 성질에 의해 결정되는데, 예를 들어 비교적 폴리전해질의 농도가 진하거나 이온염이 첨가된 폴리전해질 용액을 이용하면 확산되는 속도의 증가와 고분자 사슬의 구조적 변형으로 흡착되는 폴리전해질 층의 두께가 두꺼워지는 반면에 매우 둑은 용액을 이용할 경우 흡착되는 층의 두께가 얇게 된다.

28> 상기한 방법에 기초하여 공액 구조를 갖는 폴리이온들을 포함하는 다양한 종류의 폴리이온들에 대해서 폭 넓게 적용시킬 수 있으며, 나노 사이즈의 금 입자와

머캅토(mercapto) 화합물과의 다층 박막, 단백질의 도입, 양자 입자로 알려진 CdS, CdSe 와 ZnS등 다양한 무기 물질들을 유기 물질과 결합시킨 혼성 구조 박막 제조에도 응용하는 등 그 적용 범위가 계속 증가하는 추세이며, 이에 대한 다양한 연구가 진행중이다.

9> 상기한 방법은 주로 이온 또는 이온화가 가능한 화합물의 정전기적 인력을 이용하여 초박막을 형성하는 것이나, 미국 특허 제5,518,767호에는 이온화에 의하지 않고 부분적으로 양전하를 갖는 전도성 고분자와 음전하를 갖는 폴리이온의 인력에 의해 초박막을 형성하는 기술을 공개하고 있다.

10> 또한 미국 특허 제 5,536,573호에서는 상기 미국 특허 제5,518,767호를 개선하여 고정된 이온화 그룹을 갖는 기존의 폴리전해질과는 달리 도핑된 정도에 따라서 전하량을 조절할 수 있는 폴리아닐린 같은 전도성 고분자와 여러 가지 다른 폴리음이온을 이용하여 정전기적 인력 또는 수소 결합을 통한 다층 박막을 제조함으로써 소형 전기소자, 화학용 또는 생물용 센서, 부식 방지용 코팅 그리고 정전기 방지용 코팅 등의 응용하는 기술을 공개하고 있다.

11> 그러나, 상기한 방법들은 모두 폴리전해질 등을 포함하는 다양한 코팅 용액안에 기판을 담가둔 상태에서 코팅 물질들의 상호간의 인력 즉, 정전기적 인력, 수소 결합, 또는 화학적 결합 등을 통한 자발적 확산에 의한 흡착을 유도하여 박막을 형성하는 것으로 일정한 배향성을 갖는 안정된 박막 층 형성을 위해 5분 내지 30분 정도의 비교적 긴 흡착 시간이 요구되어 진다.

2> 이것은 결국 다층 박막 필름 제작시 제조 시간이 매우 길어지게 되어 생산성

이 저하되는 치명적인 단점을 가지고 있으며, 특히 다층 박막 필름의 두께 및 표면 거칠기를 균일하게 하기 위해서 엄격한 세척 조건과 세척에 다량의 용매를 필요로 하고 있다.

33> 이에 본 발명자들은 상기와 같은 여러 가지 문제점을 보완하고 초박막 제작공정을 정밀하고 자동화하여 양질의 초박막 또는 다층 초박막을 개발하고자 예의 연구 노력한 결과 본 발명을 완성하게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

34> 본 발명은 상기한 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로 기존의 다층 박막 필름 제조방법은 흡착, 세척, 건조과정 등으로 구분되고 균일한 박막 형성을 위해 상대적으로 긴 시간이 소요된다는 단점을 지니고 있기 때문에 짧은 시간동안 양질의 다층 박막을 제조할 수 있도록 한 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성】

35> 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 기판상에 초박막 또는 다층의 박막을 제조하는 다층 초박막의 제조방법에 있어서,

36> 양전하 또는 음전하가 도입되거나 수소결합이 가능한 물질이 도입된 기판을 고속회전이 가능한 회전기 위에 재치한 후, 상기 기판 상단에 기판에 도입된 물질과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 물질(A)을 도입한 다음 500rpm 내지 15000rpm의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시켜 1차코팅하고,

37> 상기 1차코팅이 완료된 다음 세척용매를 기판 상단 중앙부에 떨어뜨려

500rpm에서 15000rpm 범위의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시키는 세척하는 과정을 1내지 3회 반복하여 기판표면과 약하게 결합되어 있는 물질(A)을 제거하여 박막(A)을 제조하고,

38> 상기 기판에 코팅된 물질(A)과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 서로 다른 성질을 갖는 물질(B)을 기판 상단에 도입하여 1차 코팅과 동일한 조건으로 2차코팅 한 다음,

39> 상기 2차코팅이 완료된 다음 세척용매를 기판 상단 중앙부에 떨어뜨려 500rpm 내지 15000rpm의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시키는 세척하는 과정을 1내지 3회 반복하여 기판표면과 약하게 결합되어 있는 물질(B)을 제거하여 박막(B)을 제조하고, 상기한 박막(A,B) 제조과정을 동일한 조건하에서 여러번 반복하는 것에 의한 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법을 제공함으로써 달성할 수 있다.

40> 본 발명에서는 회전코팅을 이용하여 다층구조를 갖는 초박막을 제조하기 위하여 먼저 양전하 또는 음전하가 도입되거나 수소결합이 가능한 물질이 도입된 기판을 고속회전이 가능한 회전기 위에 재치하게 된다.

41> 이때 기판은 유기물이나 무기물질 모두 사용가능하며, 무기물질의 일예로서는 금, 팔라듐, 플라티늄, 유리, 세라믹 물질, 게르마늄, 실리콘 등과 같은 금속, 전도성 물질, 반도체물질, 절연성 물질이 사용될 수 있으며, 상기 기판에 양전하 또는 음전하를 도입하는 과정과 수소결합을 가능하게하는 과정은 통상의 방법에 따라 도입된 것을 사용할 수 있다.

42> 일예로 기판에 음전하를 도입하는 과정은 기판을 물, 암모니아수, 과산화수소

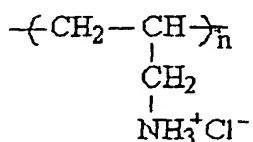
등으로 구성된 블렌드 용액에 일정시간 담가두어 기판 표면에 음전하를 도입시킬 수 있게 된다.

13> 상기와 같이 통상의 방법으로 전하를 도입한 기판에 초박막을 형성하기 위하여 양전하 또는 음전하가 도입된 기판을 고속회전이 가능한 회전기 위에 재치한 후, 상기 기판 상단에 기판에 도입된 물질과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 물질(A)을 도입한 다음 500rpm 내지 15000rpm의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시켜 1차코팅하게 된다.

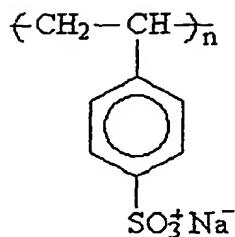
14> 이때 상기 상호인력에 의하여 결합이 가능하다라 함은 정전기적 이온 결합 및 수소결합, 화학적 결합 등과 같은 분자간의 상호작용에 의하여 결합 가능한 인력을 말하는 것이며 코팅시간과 회전수는 용매가 충분히 제거되는 시간과 폴리전해질의 농도를 고려한 것으로서 상기와 같이 제시된 회전수와 코팅시간에 반드시 국한되지 않는다.

15> 일예로 정전기적 인력이 가능한 물질중 폴리전해질로는 하기한 화학식1에 나타낸 폴리아릴아민하이드로클로라이드 또는 화학식2에 나타낸 폴리스틸렌슬포네이트 등이 있으며, 무기물 나노입자로는 화학식3에 나타낸 황화카드뮴 나노입자가 가능하다.

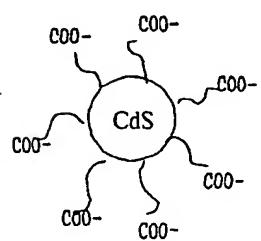
16> [화학식 1]



:8> [화학식 2]



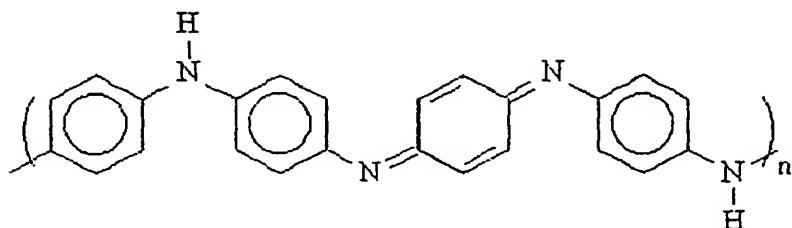
:10> [화학식 3]



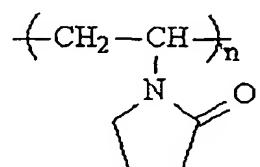
:12> 또한 상호간의 수소결합이 가능한 고분자로는 화학식4에 나타낸 폴리아닐린

또는 화학식5에 나타낸 폴리피롤리돈이 사용가능하다.

:13> [화학식 5]



:15> [화학식 6]



> 이때 기판에 도입된 물질과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 물질(A)을 도입하는 과정은 다양한 방법으로 도입시킬 수 있으나 가장 간단한 방법으로는 기판상에 물질(A)을 떨어뜨리거나 분사시키는 방법이 있으며, 그 외에도 도입하고자 하는 물질(A)용액에 기판을 순간적으로 담갔다 빼내는 방법을 통해 도입을 시킬 수 있게 된다.

> 상기와 같이 상호인력에 의하여 결합 가능한 물질(A)을 기판에 도입한 다음 회전시켜 박막을 형성하게 되는데, 이때 회전속도가 500rpm 미만일 경우 약하게 흡착되는 폴리이온의 양이 많아지고 용매가 완전히 제거되는 코팅 시간이 길어지게 되는 문제점이 발생하며, 또한 회전속도는 15000rpm을 초과할 필요는 없으며 오히려 흡착력보다 원심력이 커지게 되어 박막에 흡착되는 양보다 외부로 제거되는 양이 많아지는 문제점이 발생하게 되므로 용액의 농도와 코팅 시간을 고려하여 회전속도는 500rpm 내지 15000rpm으로 하는 것이 바람직하다.

> 또한 상기와 같은 회전속도로 고속회전시 4초 내지 60초 정도면 기판의 표면에 코팅이 완료되게 되는데, 기존의 문자 자기 조립법은 상반된 전하를 갖는 각각의 폴리전해질 수용액 안에 기판을 교대로 담가둠으로써 폴리이온들의 자발적 확산 현상에 근거한 흡착과정을 거치나, 본 발명에 의한 회전 코팅 자기 조립법은 정전기적 인력에 의한 자발적 확산 뿐만 아니라 수평 방향으로 가해지는 원심력과 폴리전해질이 기판에 부여하는 전단 응력에 의해 폴리이온들의 확산 속도를 인위적으로 가속화시키고 흡착되는 가능성을 크게 증가시켜 빠른시간내에 코팅이 가능하게 되는 것이다.

- i0> 상기와 같이 고속회전하여 1차코팅이 완료된 다음 세척용매를 기판 상단 중앙부에 떨어뜨려 500rpm에서 15000rpm 범위의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시키는 세척하는 과정을 1내지 3회 반복하여 기판표면과 약하게 결합되어 있는 물질(A)을 제거하여 박막(A)을 제조하게 된다.
- i1> 상기한 과정을 통해 단층의 박막(A)을 형성시킨 다음 그 박막 표면에 1차 코팅된 물질(A)과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 서로 다른 성질을 갖는 물질(B)을 기판 상단에 도입하여 1차 코팅과 동일한 조건 하에서 2차코팅을 한 다음, 다시 세척과정을 1내지 3회 반복하여 박막표면에 약하게 결합되어 있는 물질(B)을 제거하여 박막(B)를 제조하게 된다.
- i2> 상기와 같은 박막도입과정을 실시하게 되면 본 발명에 의한 다층 초박막을 제조할 수 있게 되는데, 이때 상기한 코팅방법은 단순히 두가지 물질로 이루어진 다층 초박막(ABAB.....)뿐만아니라 상호 결합이 가능한 여러 가지 물질로 구성된 다층 초박막을 제조할 수가 있다.
- i3> 예를 들어, A와 C가 같은 전하를 가지고 B와 D가 같은 전하를 갖는다면 ABCABCABC...., ABCDABCD...., CBADCBAD....와 같은 여러 물질간의 복잡한 다층 초박막이 제조가능하다.
- i4> 기존의 다층 박막 제조에 사용된 문자자기 조립법은 상호간의 인력을 갖는 다른 물질의 용액 안에 기판을 일정시간 담가두어 자발적인 흡착을 유도하여 박막을 형성하고, 다시 상기한 과정을 반복하여 다층 박막을 제조하게 되는데, 상기 자발적인 흡착에 의해 하나의 균일한 단분자막을 제작하는 데는 5분 내지 30분 정도의 비

교적 긴 시간이 필요하고, 또한 다층 박막의 제조하는 과정에서는 상당히 많은 흡착 시간과 엄격한 세척과정을 가져야만 했다.

55> 그러나 본 발명에서는 회전 코팅을 이용하여 4초 내지 60초의 빠른 시간내에 초박막 형성이 가능하고, 이러한 과정을 반복하여 다층 박막을 제조할 수 있게 되므로 생산성을 크게 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

56> 또한 분자 자기 조립법은 자발적 흡착과정에 의하여 결함이 없고 균일한 박막 형성을 위해 충분한 흡착시간을 가져야 하나, 회전 코팅 자기 조립법은 고속 회전에 의한 원심력하에서 흡착과정이 일어나므로 빠른 시간에 표면조도가 잘 조절되어진 균일한 박막이 형성된다.

57> 뿐만 아니라 기존의 분자 자기 조립법은 다층 박막 제조시 균일한 박막 표면을 가지기 위해서 용액상에서 흡착된 기판을 건조시키는 과정없이 바로 용매 등으로 세척하여 약하게 흡착된 층을 제거해야 하나 회전 코팅 조립법은 흡착과정에서 약하게 흡착되는 고분자 전해질은 원심력에 의해 상당부분 제거되고 동시에 용매가 제거되므로 흡착과 건조 과정이 동시에 진행된다는 장점이 있다.

58> 특히 본 발명의 회전코팅을 이용한 다층 초박막을 제조하는 과정에서는 박막의 두께를 4옹스트롱(Å) 내지 100옹스트롱(Å)의 범위내에서 자유롭게 조절할 수 있는데, 상기와 같이 두께를 조절하기 위해서는 용매의 농도, 이온염의 첨가, 산도(pH)와 회전속도를 적절하게 조절함으로써 가능하게 되는 것이다.

59> 이하 본 발명을 첨부한 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명하기로 하나, 첨부한 도면은 본 발명의 이해를 돋기위해 제시되는 것일 뿐 본 발명이 제기한 설명에

한정되는 것은 아니다.

'0> 도2은 본 발명의 일실시예로 회전 코팅을 이용한 다층 초박막의 제조과정을 나타낸 도면으로, 상기 도2에서 보는 바와 같이 본 발명은 음전하가 도입된 기판을 고속회전기에 재치한 다음, 상기 기판 상단에 양전하를 갖는 물질을 도입(1)하면서 500rpm에서 15000rpm 범위의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시켜 코팅하고(2), 상기 코팅된 표면 중앙부에 다시 음전하를 갖는 물질을 떨어뜨려 음전하를 갖는 물질(3)을 도입하면서 500rpm에서 15000rpm 범위의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시켜 코팅하고(4), 상기 음전하 도입과 양전하 도입을 반복하면서 코팅하면(5) 다층 박막을 제조할 수 있게 되는 것이다.

'1> 이때 상기와 같이 코팅한 직후(3, 5)에는 세척용매를 기판 상단 중앙부에 떨어뜨리고 500rpm 내지 15000rpm의 속도로 8초 내지 60초동안 회전시켜 세척하는 과정을 1내지 3회 반복하면 비교적 약하게 결합되어 있는 물질이 제거되어 박막의 두께가 일정하면서 표면거칠기가 일정한 초박막을 제조할 수 있게 되는 것이다.

'2> 이하 본 발명을 하기한 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명하기로 하나 본 발명은 하기한 설명에 한정되는 것은 아니다.

'3> <실시예 1>

'4> 음전하로 치환된 석영 유리 기판 ($1.3\text{cm} \times 4.5\text{cm}$)을 고속회전기 위에 재치한 다음, 상기 기판 위에 0.01M 폴리아릴아민하이드로글로라이드(이하 'PAH'라 함)를 2ml 떨어뜨리고, 3000rpm의 속도로 15초동안 회전하여 코팅하고, 상기 코팅이 완료된 다음 증류수를 2ml 떨어뜨려 다시 3000rpm의 속도로 15초동안 회전시켜 세척하

는 과정을 2회 반복하고, 상기 코팅된 기판 표면에 0.01M 폴리스틸렌슬포레이트(이하 'PSS'라 함)를 2 ml 떨어뜨리고, 3000rpm의 속도로 15초동안 회전하여 코팅하고, 상기 코팅이 완료된 다음 증류수를 2 ml 떨어뜨려 다시 3000rpm의 속도로 15초동안 회전시켜 세척하는 과정을 2회 반복하고, 상기 PAH와 PSS를 코팅하는 과정을 여러번 반복하여 적층수가 6, 10, 14, 20, 26, 30, 34, 40인 다층 박막을 제조한 다음, 상기 제조된 박막의 흡광도를 흡광광도계(Perkin-Elmer Lambda 4B UV/visible spectrophotometer)로 190nm 내지 400nm 범위에서 측정하여 도3에 나타내었으며, 225nm의 흡광도만을 취하여 그래프로 나타내었다. 상기에서 225nm는 PSS의 흡광 영역이다.

- 5> 도3에서 보는 바와 같이 적층수가 증가함에 따라 흡광도가 선형적으로 증가하고 있음을 확인할 수 있는데, 이것은 회전 코팅에 의해서 적층되는 PSS의 흡착량이 매우 균일함을 보여 준다.

6> <실시 예 2>

7> 상기 실시예1과 동일하게 실시하되, 회전수를 4000rpm으로 하여 적층수가 4, 8, 12, 16, 20인 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 박막의 흡광도를 흡광광도계로 225nm에서 측정하고, 그 결과를 도4에 나타내었다.

8> <비교 예 1>

9> 음전하로 치환된 석영 유리 기판(1.3cm x 4.5cm)을 0.01M PAH 용액에 20분간 담구어 코팅하고, 상기 코팅이 완료된 다음 증류수로 2분간 2회 반복 세척하고, 상기 코팅된 기판을 0.01M PSS용액에 20분간 담구어 코팅하고, 상기 코팅이 완료된 다

음 증류수로 2분간 2회 반복세척하고, 상기 PAH와 PSS를 코팅하는 과정을 여러번 반복하여 적층수가 4, 8, 12, 16, 20인 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 박막의 흡광도를 흡광광도계로 225nm에서 측정하여 그 결과를 도4에 나타내었다.

:0> 도4에서 보는 바와 같이 회전 코팅에 의해 제조된 박막의 흡광도가 높아 흡착량이 월등히 많다는 것을 알 수 있는데, 이것은 고속회전으로 인한 용질보다 용매의 더 빠른 제거로 인하여 폴리이온들의 농도가 회전시간 동안 계속 증가할 뿐만 아니라 수평방향으로 가해지는 전단 응력과 원심력이 폴리이온들의 밀집된 박막을 형성하는 것으로 판단된다.

:1> <실시 예 3>

2> PSS 용액의 농도를 1mM, 2.5mM, 5mM, 10mM, 12.5mM, 16mM, 20mM, 24mM, 50mM로 변화시키면서 실시예1과 동일한 방법으로 실시하여 다층박막을 제조하되, 회전수를 4000rpm으로 하여 적층수가 4, 2, 12, 16, 20인 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 박막의 흡광도를 흡광광도계로 225nm에서 측정하여 도5에 나타내었으며, 이 때 PSS 용액의 농도에 따른 단층의 초박막 두께를 표1에 나타내었다.

:3> 도5에서 보는 바와 같이 용액의 농도가 0.001M에서부터 0.016M 까지는 흡광도가 증가하고 있음을 확인할 수 있으나, 그 이후의 농도에서는 흡광도가 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 농도의 증가에 따라 폴리이온들의 확산 속도가 크게 증가하여 흡착량이 증가되나 일정량 만큼 충분히 흡착이 이루어지면 같은 전하사이의 반발력으로 인해 흡착이 방해를 받기 때문이다.

4> [표1]

물농도 (mM)	1	2.5	5	10	12.5	16	20	24	50
총당 두께 (nm)	0.4	0.84	1.63	2.50	3.37	3.72	3.76	3.93	3.97

5> 따라서, 표1에서 보는 바와 같이 용액의 농도를 적절히 조절하여 흡착되는 양을 조절할 수 있으므로 (PAH/PSS)의 한 층당 두께를 정해진 범위내에서 다양하게 변화시킬 수 있음을 상기 표1을 통해 확인할 수 있다.

6> <실시 예 4>

7> 회전속도를 2000rpm, 3000rpm, 4000rpm, 5000rpm, 6000rpm 으로 변화시키면서 실시예1과 동일한 방법으로 실시하여 다층박막을 제조하되, 적층수가 4, 8, 12, 16, 20인 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 35개 박막의 흡광도를 흡광도계로 225nm에서 측정하여 도6에 나타내었다.

8> 도6에서 보는 바와 같이 회전수가 증가함에 따라서 흡착량이 초기에 비교적 많이 줄어들지만 4000rpm 이상에서부터는 그 감소폭이 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이것은 회전속도 증가에 의한 강한 원심력에 의하여 약하게 흡착되는 층이 더 많이 제거되기 때문이다.

9> <실시 예 5>

10> 0.01M PSS 내에 염화나트륨의 농도가 각각 0M, 0.1M, 0.5M, 1.0M이 되도록 한 다음 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 다층박막을 제조하되, 적층수가 2, 4, 8, 12, 16, 20인 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 24개 박막의 흡광도를 흡광도계로 225nm에서 측정하여 도7에 나타내었다.

12> 도7에서 보는 바와 같이 염화나트륨의 첨가량이 증가됨에 따라 흡착량이 증가됨을 알 수 있는데, 이것은 염화나트륨을 첨가함에 의해 용액의 이온화도를 증가되었기 때문이다.

13> <실시 예 6>

14> PAH와 PSS의 산도(pH)을 5.8, 4.5, 3.2, 2.5로 변화시키면서 실시예1과 동일한 방법으로 실시하여 다층박막을 제조하되, 회전수를 4000rpm으로 하여 적층수가 2, 4, 8, 12, 16, 20인 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 24개 박막의 흡광도를 흡광광도계로 225nm에서 측정하여 도8에 나타내었다.

15> 도8에서 보는 바와 같이 pH가 감소함에 따라 흡착량이 증가됨을 알 수 있다.

16> <실시 예 7>

17> PSS 용액의 농도를 1mM, 2.5mM, 5mM, 10mM, 12.5mM, 16mM, 20mM, 24mM, 50mM로 변화시키면서 실시예1과 동일한 방법으로 실시하여 다층박막을 제조하되, 회전수를 4000rpm으로 하여 적층수가 20인 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 9개의 박막을 증류수내에 담구어 두고 시간에 따른 흡광도를 흡광광도계로 225nm에서 측정하여 도9에 나타내었다.

18> 상기 도9에서 보는 바와 같이 적층수가 20인 다층박막 필름을 이루는 각각의 층은 수용성임에도 불구하고 장시간 증류수내에 담구어 놓아도 흡광도의 변화가 없음을 확인할 수 있는데, 이것은 각각의 복합층이 견고한 다층 박막을 이루고 있기 때문이다.

19> <실시 예 8>

10> 음전하로 치환된 석영 유리 기판 ($1.3\text{cm} \times 4.5\text{cm}$)을 고속회전기 위에 재치한 다음, 상기 기판 위에 0.01M PAH를 약 2ml 떨어뜨리고, 3000rpm의 속도로 15초동안 회전하여 코팅하고, 상기 코팅이 완료된 다음 증류수를 2ml 떨어뜨려 다시 3000rpm의 속도로 15초동안 회전시켜 세척하는 과정을 2회 반복하고, 상기 코팅된 기판 표면에 황화카드뮴(CdS) 나노입자 수용액을 2ml 떨어뜨리고, 3000rpm의 속도로 15초동안 회전하여 코팅하고, 상기 코팅이 완료된 다음 증류수를 2ml 떨어뜨려 다시 3000rpm의 속도로 15초동안 회전시켜 세척하는 과정을 2회 반복하고, 상기 PAH와 CdS를 코팅하는 과정을 여러번 반복하여 적층수가 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20인 다층 박막을 제조하였다. 이때 CdS의 농도를 각각 0.25mM, 0.5mM, 1.0mM, 3.0mM, 5.0mM, 10mM, 12mM, 20mM로 변화시키면서 상기 과정을 반복하면 다층박막을 제조한 다음, 상기 제조된 88개 박막의 흡광도를 흡광광도계로 360nm에서 측정하여 도10에 나타내었다. 상기에서 360nm는 황화카드뮴의 흡광 영역이다.

11> 상기에서 사용된 황화카드뮴 나노입자는 40mg 의 카드뮴퍼플로레이트($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$) 와 2ml 의 싸이오래틱엑시드 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$) 를 증류수에 투입하여 250ml로 만든 용액에 1M의 수산화나트륨을 첨가하여 pH8 내지 pH10으로 조절한 다음 황화나트륨 10mg 를 첨가하여 음전하를 갖는 황화카드뮴 나노입자를 제조하였다.

12> 상기 도10에서 보는 바와 같이 적층수가 증가함에 따라 흡광도가 선형적으로 증가하고 있음을 확인할 수 있는데, 이것은 회전 코팅에 의해서 적층되는 황화카드

름의 흡착량이 매우 균일함을 보여 준다.

13> 또한 용액의 농도가 증가함에 따라 일정정도 흡광도가 증가하고 있음을 확인 할 수 있으나, 그 이후의 농도에서는 흡광도가 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 농도의 증가에 따라 확산 속도가 크게 증가하여 흡착량이 증가되나 일정량 만큼 충분히 흡착이 이루어지면 같은 전하사이의 반발력으로 인해 흡착이 방해를 받기 때문이다.

14> <실시예 9>

15> 음전하로 치환된 석영 유리 기판 ($1.3\text{cm} \times 4.5\text{cm}$)을 고속 회전기 위에 재치한 다음, 상기 기판위에 폴리 양이온인 PAH와 폴리 음이온 PSS를 교대로 1층씩 실시예1과 동일한 방법으로 적층하여 코팅하고, 상기 코팅된 기판 표면에 폴리아닐린 수용액을 2ml 떨어뜨리고, 4000rpm의 속도로 15초동안 회전시킨후, pH2.5로 조절 된 중류수 2ml 떨어뜨려 다시 4000rpm의 속도로 15초동안 회전시켜 세척하는 과정을 2회 반복하고, 0.01M의 폴리비닐피롤리돈 수용액 2ml를 떨어뜨려 4000rpm의 속도로 15초동안 회전시킨후, pH5.5의 중류수로 4000rpm의 속도로 15초동안 2회 회전시키고, 상기 폴리아닐린과 폴리비닐피롤리돈을 코팅하는 과정을 여러번 반복하여 적층 수가 2, 4, 6, 8, 10인 다층 박막을 제조하였다. 상기 제조된 5개 박막의 흡광 스펙트럼을 흡광광도계로 측정하였고 630nm에서 흡수된 흡광도와 적층수와의 관계를 도11에 나타내었다. 상기에서 500nm와 800nm에서 보여주는 넓은 흡광 스펙트럼 영역은 폴리아닐린의 전형적인 흡광영역이다.

16> 상기에서 사용된 폴리아닐린 수용액은 에머랄드 베이스 형태의 폴리아닐린을

디메틸아세트아마이드 용액에 20mg/ml 의 농도로 8시간 내지 10시간 동안 녹인 후, 0.45μm 필터로 정제를 한다음, 상기 필터로 걸러진 폴리아닐린 10ml를 취하여 메탄 술포닉액시드로 pH3.0 내지 pH3.5로 조절된 증류수 90ml에 첨가시킨 후, 다시 메탄 술포닉액시드로 pH2.5 내지 pH2.6으로 조절하였다. 이때 상기에서 사용된 폴리비닐 피롤리돈 수용액은 알드리치(Aldrich) 회사에서 구입한 폴리비닐피롤리돈을 증류수에 0.01M 의 농도로 조절하여 사용하였다.

17> 도11에서 보는 바와 같이 적층수가 증가함에 따라 흡광도가 선형적으로 증가하고 있음을 확인할 수 있는데, 이것은 회전 코팅에 의해서 적층되는 폴리아닐린의 흡착량이 매우 균일함을 보여 주는 것이므로 수소결합이 가능한 물질을 이용하여도 다층의 초박막 제조가 가능하다는 것을 나타낸다.

【발명의 효과】

18> 상기에서 설명한 바와 같이 본 발명은 회전코팅에 의한 방법으로 다층의 초박막을 제조함으로써 제조시간을 단축하면서도 양질의 다층 초박막을 제조하여 생산성을 극대화할 수 있도록 한 회전 코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법을 제공하는 유용한 발명인 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

기판상에 초박막 또는 다층의 박막을 제조하는 다층 초박막의 제조방법에 있어서,

양전하 또는 음전하가 도입되거나 수소결합이 가능한 물질이 도입된 기판을 고속회전이 가능한 회전기 위에 재치한 후, 상기 기판 상단에 기판에 도입된 물질과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 물질(A)을 도입한 다음 500rpm 내지 15000rpm의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시켜 1차코팅하고,

상기 1차코팅이 완료된 다음 세척용매를 기판 상단 중앙부에 떨어뜨려 500rpm에서 15000rpm 범위의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시키는 세척하는 과정을 1내지 3회 반복하여 기판표면과 약하게 결합되어 있는 물질(A)을 제거하여 박막(A)을 제조하고,

상기 기판에 코팅된 물질(A)과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 서로 다른 성질을 갖는 물질(B)을 기판 상단에 도입하여 1차 코팅과 동일한 조건으로 2차코팅한 다음,

상기 2차코팅이 완료된 다음 세척용매를 기판 상단 중앙부에 떨어뜨려 500rpm 내지 15000rpm의 속도로 4초 내지 60초동안 회전시키는 세척하는 과정을 1내지 3회 반복하여 기판표면과 약하게 결합되어 있는 물질(B)을 제거하여 박막(B)을 제조하고, 상기한 박막(A,B) 제조과정을 동일한 조건하에서 여러번 반복하는 것을 특징으로 하는 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 기판에 도입된 물질과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 물질(A)을 도입하는 과정이 기판상에 회전하는 과정에서 도입물질(A)을 떨어뜨리거나 분사시켜 도입하는 것을 특징으로 하는 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 기판에 도입된 물질과 상호인력에 의하여 결합이 가능한 물질(A)을 도입하는 과정이 기판을 도입물질(A)용액에 순간적으로 담갔다 빼내어 도입하는 것을 특징으로 하는 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법.

【청구항 4】

제 1항 내지 3항중 어느 한 항에 있어서, 상기 상호인력에 의하여 결합이 가능한 서로 다른 성질을 갖는 물질로 정전기적 이온 결합 및 수소결합, 화학적 결합에 의하여 결합 가능한 물질을 이용하는 것을 특징으로 하는 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법.

【청구항 5】

제 1항 내지 3항중 어느 한 항에 있어서, 각각의 박막은 그 두께를 용매의 농도, 이온염의 첨가, pH 조절, 회전속도 조절로 조절하는 것을 특징으로 하는 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법.

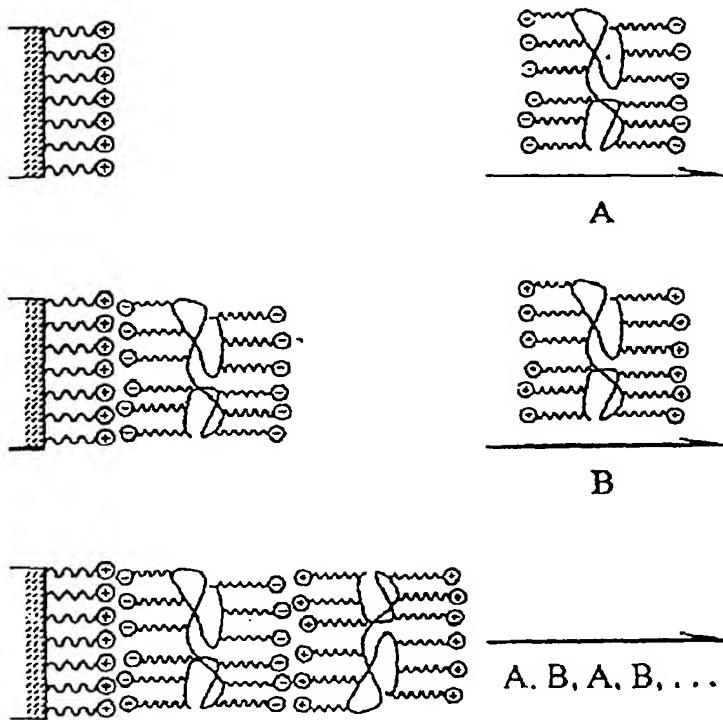
【청구항 6】

제 4항에 있어서, 각각의 박막은 그 두께를 용매의 농도, 이온염의 첨가, pH

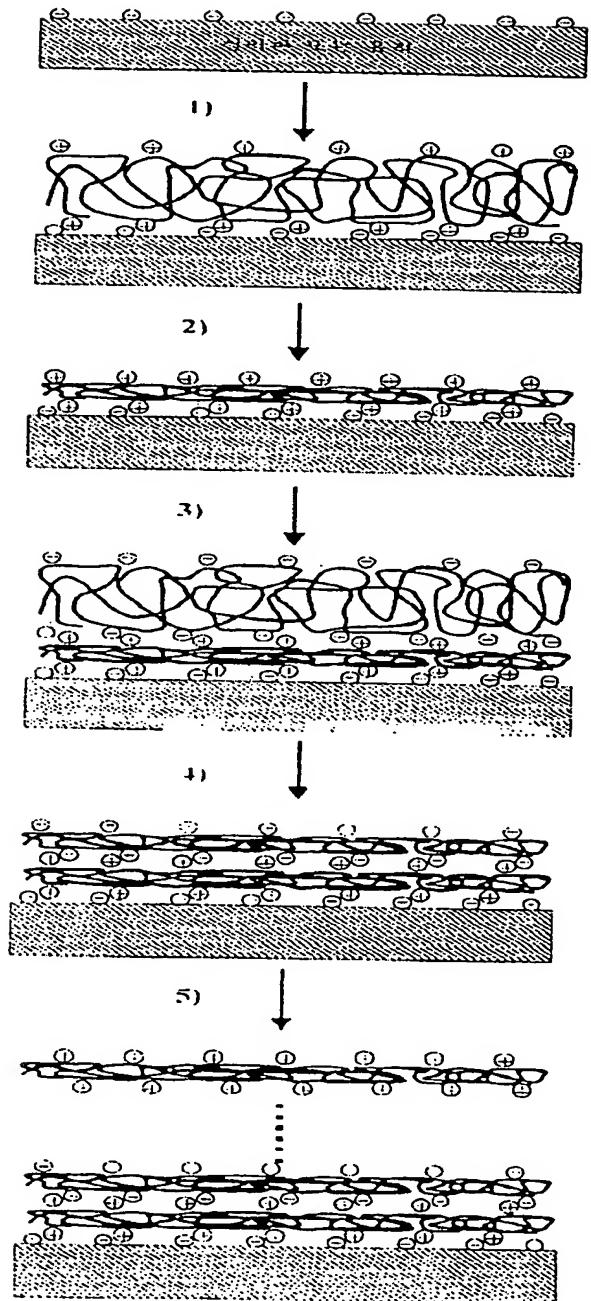
조절과 회전속도 조절로 조절하는 것을 특징으로 하는 회전코팅을 이용한 다층 초박막의 제조방법.

【도면】

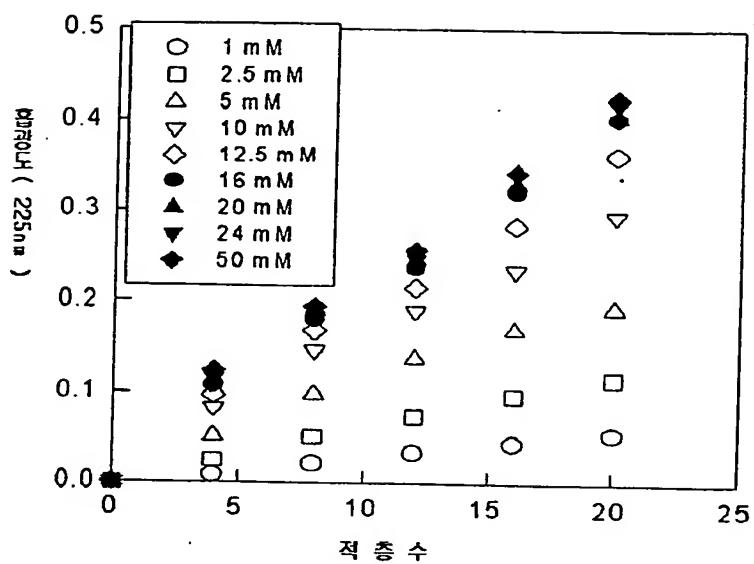
【도 1】



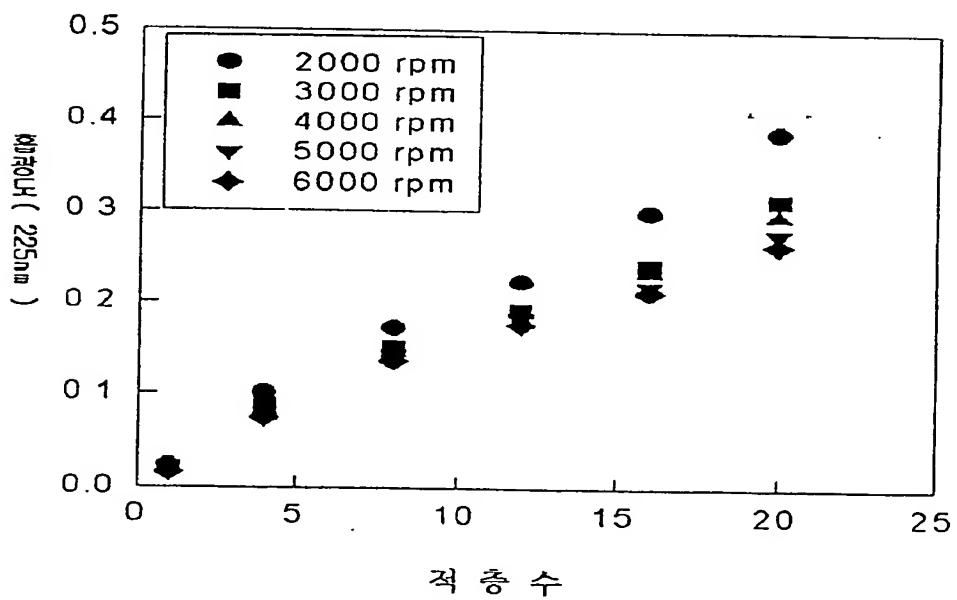
【도 2】



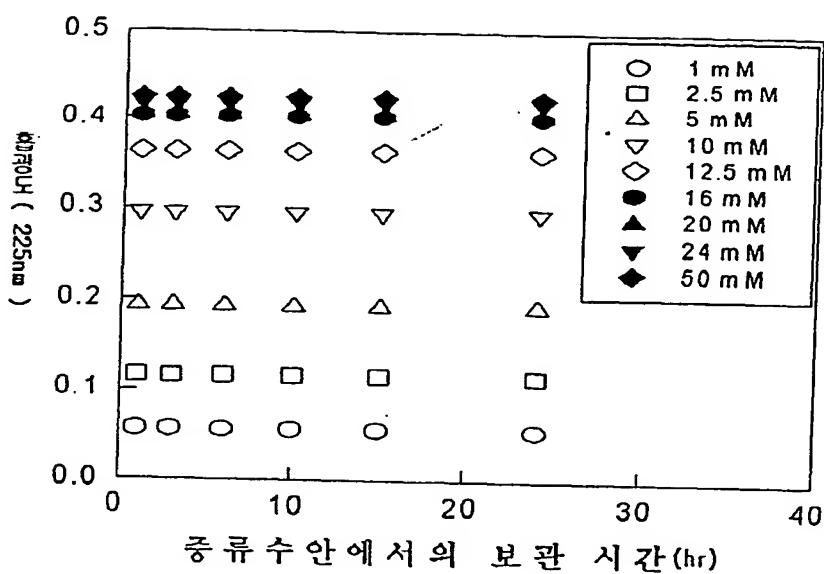
【도 5】



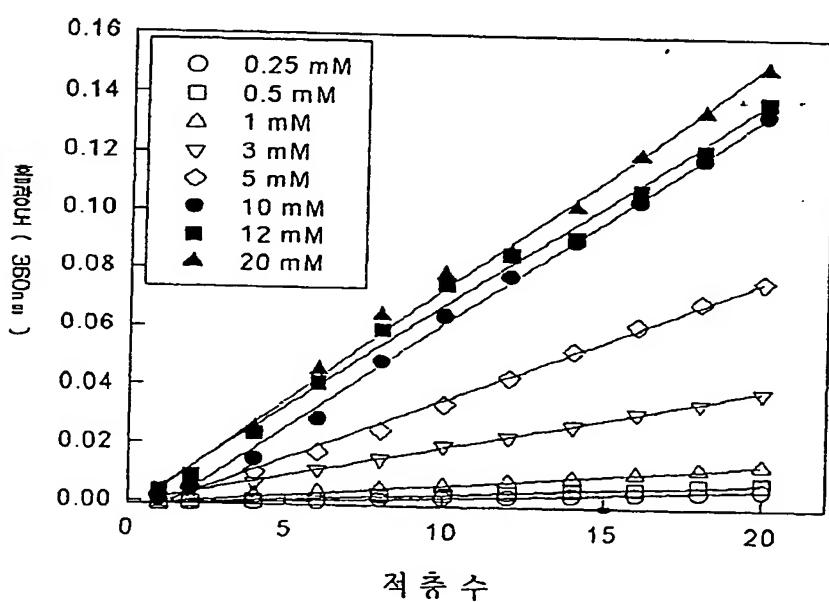
【도 6】



【도 9】



【도 10】



【도 11】

